

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-009458
 (43)Date of publication of application : 17.01.1986

(51)Int.Cl. C08L 77/10
 C08K 5/45

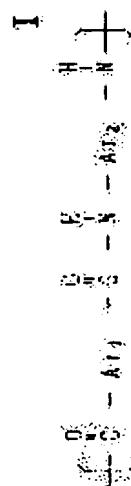
(21)Application number : 59-129230 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC
 (22)Date of filing : 25.06.1984 (72)Inventor : TOYODA TOSHIHIRO
 OSAWA MASANORI
 JINNO MASAHIRO
 NAKANO HIROMI
 MIZUTANI KAZUMI

(54) PREPARATION OF AROMATIC POLYAMIDE MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled molding having excellent moldability by the specified treatment of a molding made by molding with heat an aromatic polyamide together with sulfolane to remove the sulfolane.

CONSTITUTION: 0.1W2,000wt% refined and dewatered sulfolane and, if necessary, a stabilizer, a molding assistant, etc. are added to an aromatic polyamide which contains the repeating units of formula I [where Ar1W2 each are a bivalent group such as an aromatic or aromatic heterocyclic compound which may be substituted by a (cyclo)alkyl, an aryl, a halogen, etc.] and has a glass transition point of 150W400° C and a logarithmic viscosity of 0.5 or higher, and this composition is molded with heat to give an aromatic polyamide molding. Then this molding is treated at a temperature from room temperature to 300° C in an inert gas or in a liquid which is compatible with sulfolane and does not dissolve an aromatic polyamide to remove the sulfolane remaining in the molding.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 公開特許公報 (A)

昭61-9458

⑯ Int.Cl.⁴C 08 L 77/10
C 08 K 5/45

識別記号

府内整理番号

8416-4J
6681-4J

⑯ 公開 昭和61年(1986)1月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 芳香族ポリアミド成形物の製造方法

⑯ 特願 昭59-129230

⑯ 出願 昭59(1984)6月25日

⑯ 発明者 豊田 敏宏	横浜市戸塚区飯島町2070
⑯ 発明者 大沢 正紀	横浜市磯子区汐見台1丁目4番地 1409棟931号
⑯ 発明者 神野 政弘	神奈川県足柄下郡真鶴町真鶴1934
⑯ 発明者 中野 博美	逗子市久木4丁目10番8号
⑯ 発明者 水谷 一美	横浜市中区錦町5 本牧港湾団地住宅8-502
⑯ 出願人 三井東圧化学株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑯ 代理人 弁理士 若林 忠	

明細書

1. 発明の名称

芳香族ポリアミド成形物の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 芳香族ポリアミドをスルホランの共存下に加熱成形することを特徴とする芳香族ポリアミド成形物の製造方法。
- 成形物に残存するスルホランを除く為に、成形物を室温から300℃の温度範囲のスルホランと相溶性があり且つ芳香族ポリアミドと溶解しない液体中で処理する特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 成形物に残存するスルホランを除く為に、成形物を室温から300℃の温度範囲の不活性気体中で処理する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は芳香族ポリアミドの成形加工方法に関する。

【従来の技術】

電気、電子産業分野に於ては製品の使用条件が多様化するに伴い製品の小型化、軽量化、高速化、エネルギーの高効率利用が求められ、又産業機械、輸送機械分野に於てもエネルギーの高効率化に同様の課題が課せられ、これ等の目的、課題を達成せんが為に芳香族ポリアミドが優れた耐熱性と機械的特性を有している点から注目を集め、絶縁フィルム、プリント配線基板、ペアリング、パッキング、歯車、カム、ピストンリング、布等の形態で使われ始めている。

しかし芳香族ポリアミドは、その優れた耐熱性、機械的特性の故に、すなわちガラス転移温度が高い熱可塑性樹脂であるが故に、芳香族ポリアミド単独では溶融成形加工が極めて困難である。従来、芳香族ポリアミドの成形加工法として種々の工夫がなされている。例えば、該ポリマーと親和性の良いアミド系溶剤を用いる加工法として(特開昭49-86442号、特開昭49-86443号、特開昭51-16363号、特開昭51-71348号、特開昭51-122159号、特開昭51-122167号、

特開昭53-123455号、特開昭54-11968号、
特開昭53-133537号、
) があり、又濃硫酸を溶媒とする加工法として
(特開昭48-131247号、特開昭51-16363号、
特開昭54-132674号等。
) があり、該ポリマーの骨格に置換基を導入し溶媒溶解性を増大させた方法として
(特開昭51-81854号、特開昭53-45238号等) が知られている。

[発明が解決しようとする問題点]

これらの芳香族ポリアミドの成形加工法は、該ポリマーの成形を容易にした反面次のような欠点を有している。

まずアミド系溶媒を用いる方法は、該ポリマーとの親和性が良好であるが故に成形物からの脱溶媒が極めて困難である。次に濃硫酸を用いる方法は、アミド系溶媒と同様の困難性に、硫酸自体の腐蝕性、加水分解作用が加わりアミド系溶媒以上に問題である。又ポリマー骨格に置換基を導入する方法は該ポリマーの特質である耐薬品性をそこ

なう結果となっている。

これらの対策として例えば特開昭57-179225号に於ては、芳香族ポリアミドと親和性の良い溶媒の成形物から溶媒の除去に、シリコンオイルや鉛油を用いた凝固浴を用いなければならない。従って、これ等の油成分が成形物に投入するし成形物の性能をそこなう。又特開昭57-180637号に於ては、芳香族ポリアミドを溶媒に溶解する溶解助剤としてアミン化合物を用いている。これ等のアミン化合物は成形体に残存し成形物の性能を悪くする。

[問題点を解決するための手段]

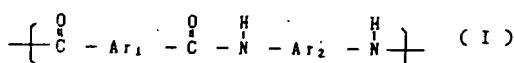
本発明者等は、芳香族ポリアミドの加工成形方法を検討し、加工助剤としてスルホランを用いれば、成形加工性が極めて良好であることを見い出し、本発明を完成した。

本発明は、芳香族ポリアミドをスルホランの共存下に加熱成形することを特徴とする、芳香族ポリアミド成形物の製造方法に関する。

上記芳香族ポリアミドは、そのガラス転移温度

が 150°C ~ 400°C の範囲にあるもの、特に 200°C ~ 350°C の範囲にあるものがその成形性から好ましく、対数粘度(後記する)が 0.5 以上であるものがその耐薬品性、耐熱性、機械物性等から望ましい。

本発明に使用するのに適する芳香族ポリアミドは下記一般式(I)の繰返し単位を有するものである。

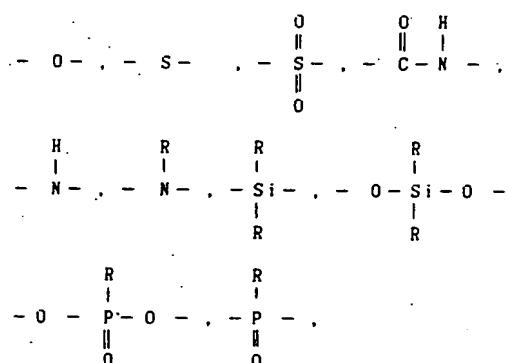


但し式(I)に於て Ar_1 及び Ar_2 は夫々下記を意味する。

Ar_1 は、芳香族化合物、複素芳香環化合物又はこれ等の組合せからなる 2 個の基であり、更にこれにアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が置換されていてもよい。また Ar_2 は、 Ar_1 と同一か又は異なる Ar_1 と同様の基である。

上記 Ar_1 及び Ar_2 についてより具体的に説明すると、これ等はいずれも芳香族化合物、複素芳香

環化合物の基又はこれ等の組合せからなる 2 個の基である。そしてこれ等の基の 2 個以上が組合される場合には、例えば炭素-炭素で直接結合しているか、或はアルキレン結合しているか、或は、



等を介して結合されていてもよい。

(ここで R は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。又 R が 2 個結合している場合は、異なる基であってもよい。)

本発明に使用するスルホランは、市販の一般的に入手出来るスルホランで十分であるが、成形物

の品質を保持する為には、公知のスルホラン精製法（例えは A. Weissberger の *Organic Solvents* (3rd ed.) 参照）により精製且つ脱水したものを用いる方法が好ましい。又このスルホランに成形物の性能を向上させる為の安定剤、成形助剤等を混合しておいてもよいし、更にはスルホランと芳香族ポリアミドとの混和助剤を混合しておいてもよい。

次に本発明に於ける芳香族ポリアミドとスルホランの混合割合は、成形目的により適宜変化させてより好適な混合割合を採用するのであるが、一般には芳香族ポリアミドの 0.1重量% ~ 2500重量%、好ましくは 1重量% ~ 2000重量% が好ましい。

本発明の成形方法としては、従来公知の湿式或は乾式成形方法を採用することが出来、これ等の成形方法により得られる成形物から必要に応じてスルホランを除去回収する。

まず、湿式成形方法に於いては、常圧に於ける沸点が 100°C 以上で芳香族ポリアミドを溶解しな

いが、スルホランとは相溶性のある液体を室温から 300°C 好ましくは 70°C ~ 300°C の範囲に加熱した中に成形物を導入し、成形物からスルホランを除去する。次に乾式成形方法に於ては、室温から 300°C 好ましくは 100°C ~ 300°C の範囲に加熱された空気、水蒸気、又は不活性ガス中に成形物を導入し、成形物からスルホランを除去する。更にいずれの方法に於ても、必要に応じ成形物に延伸操作を加えることが出来る。

成形物からスルホラン除去に用いる室温から 300°C 好ましくは 70°C ~ 300°C の温度範囲に加熱された液体、又は気体は、スルホランの除去効率を増す為に温度匀配をつける方が好ましい。

成形温度は、芳香族ポリアミドとスルホランの混合割合、適用される成形方法によっても変化するが、100°C ~ 300°C の範囲の中から好ましく選ばれる。

本発明の成形物は、主としてフィルム状物、糸状物、シート状物を対象とするが、他の厚物成形物、棒状成形物等の成形物の製造にも有効に適用

出来る。

以下実施例によって本発明の具体例を示す。

尚、実施例中の主要な測定法は次の通りである。

$$\text{対数粘度: } \eta_{inh} = \frac{\ln(t/t_0)}{C}$$

C: 溶液中のポリマー濃度 (g/100ml)

t: 溶液の流下時間 (秒)

t₀: 溶液の流下時間 (秒)

測定は、ウベローデ型粘度計を用いて、95% 硫酸中で濃度 0.1g/100ml で、温度 30°C で行った。

引張強度: ASTM-D638, ASTM-D882

引張伸: ASTM-D638, ASTM-D882

アイソット衝撃強度: ASTM-D256 (ノッチ無)

糸の強度、伸度: インストロン社製強度試験機を用い単繊維で測定した。

【実施例 1】

イソフタル酸、テレフタル酸の等モル混合物と、トルイレンジイソシアート (80/20) より得られた芳香族ポリアミド ($\eta_{inh} = 2.5$) 50重量部と、精製乾燥したスルホラン 200重量部との混合物を、200°C より押し出し 220°C に加熱された窒素ガス中で十分延伸することにより糸状物を得た。得られた糸状物と 85°C の水浴中で更に延伸することにより強度 2.5 デニール、強度 2g/d、伸度 15% の糸を得た。

部と、スルホラン 100重量部との混合物を、250°C で T ダイより押し出し 170°C に加熱された窒素ガス中で十分延伸することにより、105 μ 厚のフィルムを得た。このフィルム中の残存スルホランは 2.5% であった。従って更に 80°C の水浴中で延伸しながら、スルホランを除去する操作を行った所、92 μ 厚のフィルムが得られ、その残存スルホラン量は 0.3% になった。得られたフィルムの引張強度は 933kg/cm²、引張伸は 23% であった。

【実施例 2】

イソフタル酸、テレフタル酸の等モル混合物と、トルイレンジイソシアート (80/20) より得られた芳香族ポリアミド ($\eta_{inh} = 2.5$) 50重量部と、精製乾燥したスルホラン 200重量部との混合物を、200°C より押し出し 220°C に加熱された窒素ガス中で十分延伸することにより糸状物を得た。得られた糸状物と 85°C の水浴中で更に延伸することにより強度 2.5 デニール、強度 2g/d、伸度 15% の糸を得た。

【実施例3】

イソフタル酸と、トルイレンジイソシアナート(80/20)より得られた芳香族ポリアミド(カinh = 1.6)100重量部と、アリン酸トリフェニルを3重量%含有させたスルホラン50重量部との混合物を280°CでTダイより、260°Cに加熱された空素ガス中に押し出して、1mm厚のシート状物を得た。得られたシート状物を90°Cの冰浴中で処理することにより残存スルホランが7.3%のシートが得られた。得られたシートの引張強度は735kg/cm²、引張伸は35%、アイゾット衝撃強度は18kg/cm/cmであった。

【実施例4】

イソフタル酸とテレフタル酸の重量比が1:3である混合物と、2,4-トルイレンジイソシアナートより得られた芳香族ポリアミド(カinh = 1.6)100重量部と、成形助剤としてステアリン酸バリウムを5重量%含有させた精製スルホラン10重量部との混合物を310°Cで押し出し成形を行って成形物を得た。得られた成形物の引張強度は764kg/

cm²、引張伸は28%、アイゾット衝撃強度は15kg/cm/cmであった。

【実施例5】

イソフタル酸ジクロライドとメタフェニレンジアミンより得られた芳香族ポリアミド(カinh = 1.6)100重量部と、スルホラン15重量部との混合物300°Cで、150°Cに加熱したN-メチルナフタレン中に押し出すことにより1.5mm厚のシートを得た。得られたシートの引張強度は724kg/cm²、引張伸は31%、アイゾット衝撃強度は16kg/cm/cmであった。

【比較例1】

特開昭57-179225号に従って試験した。

イソフタル酸、テレフタル酸の等モル混合物と、トルイレンジイソシアナート(80/20)より得られた芳香族ポリアミド(カinh = 2.5)50重量部と、N-メチル-2-ピロリドン500重量部とを混合溶解した後、溶液を120°Cに加熱して引き続き3時間攪拌を継続して芳香族ポリアミドドープを調製した。減圧法によりこのドープの脱泡を行っ

た。次いで、予め準備したシリコン油(商品名・信越シリコン社製シリコンKF94)を130°Cに加熱した凝固浴中に延伸しながら押し出し、更にトルエン洗浄を行うことにより糸を得た。この糸の繊度は2.2デニール、強度は2.4g/d、伸度は5%であった。

【比較例2】

特開昭57-180637号に従って試験した。

イソフタル酸、テレフタル酸の等モル混合物と、トルイレンジイソシアナート(80/20)より得られた芳香族ポリアミド(カinh = 2.5)50重量部と、N-メチル-2-ピロリドン350重量部とを混合溶解した後、N-ヘキシルアミン5重量部とエチレンジアミン10重量部を徐々に加えて芳香族ポリアミドドープを調製した。得られたドープを25°Cに保ちつつ、予め調製しておいたN-メチル-2-ピロリドン10重量%、塩化カルシウム30重量%を溶解した70°Cの水溶液凝固浴中に紡糸した。得られた糸の繊度は2.8デニール、強度は1.5g/d、伸度は4%であった。

【発明の効果】

本発明の方法によると、室温に於て芳香族ポリアミドを殆ど溶解しない溶媒であるスルホランを用いている為、スルホランと相溶性があつて芳香族ポリアミドを溶解しない溶媒で処理、或は不活性ガスで処理することにより極めて容易に且つ簡単に成形物からスルホランを除去出来、芳香族ポリアミド本来の特性を生かした成形物を得ることが出来る。

特許出願人 三井東庄化学株式会社

代理人 若林

